



ES (11) (21) (22) (10) A1  
que figuran en la pre-  
scripción y señalan el con-  
tenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	472468
FECHA DE PRESENTACIÓN	

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 27 36 138.2	(32) FECHA 11 de agosto de 1.977,	(33) PAIS República Federal Alemana.
---	--------------------------------------	--

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION  
Procedimiento para la obtención de materiales espumados inencogibles.

(71) SOLICITANTE (S)  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)  
Hans-Joachim Meiners, Hans-Heinrich Moretto, Armand de Montigny.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE  
GOMEZ ACEBO.

Los materiales espumados con grupos uretano tienen amplia aplicación, por ejemplo, en el terreno del aislamiento, para la obtención de elementos estructurales o para fines de tapicería.

5 También es conocido el obtener materiales espumados con grupos uretano a partir de polioles de alto peso molecular, por ejemplo, poliéteres, con grupos hidroxilo, poliisocianatos, agua, y/o otros agentes propulsores en presen-  
10 cia de catalizadores, emulsionantes y agentes auxiliares, en forma de bloques o en forma conformada. Los emulsionantes y los estabilizadores tienen aquí en la mezcla de reacción el cometido de homogenizar los reactantes y facilitar el proceso de espumación que se inician simultáneamente y evitar un hundimiento de los materiales espumados después de terminar la  
15 formación de gas. Los catalizadores han de cuidar de que los procesos que se desarrollan durante la formación del material espumado sean llevados al equilibrio deseado y se desarrollen a la velocidad correcta.

Aquí se emplean frecuentemente poliéteres con-  
20 teniendo como mínimo dos grupos hidroxilo, en los cuales como mínimo aproximadamente un 10% de los grupos OH existentes son grupos OH primarios y que presentan, por ejemplo, un peso molecular de 400-10.000, o con poliéteres injertados con com-  
25 puestos orgánicos, insaturados, en combinación con los poliisocianatos, empleándose frecuentemente poliisocianatos especia-  
les.

Como poliisocianatos especiales entran en con-  
sideración, por ejemplo, además de 2,4- y/o 2,6-toluilendiiso-  
cianato, las mezclas de difenilmetandiisocianatos y polifenil-  
30 polimetilendiisocianatos (MDI en bruto) las combinaciones

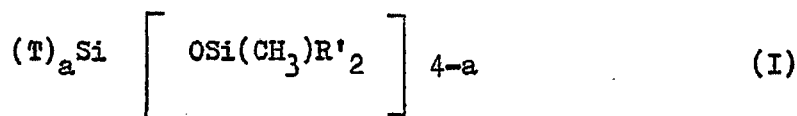
de toluilendiisocianatos y polifenilpolimetilenoisocianatos, también así llamados "poliisocianatos modificados" por ejemplo, las soluciones de poliisocianatos que llevan grupos biuret en poliisocianatos libres de grupos biuret y/o soluciones de poliisocianatos conteniendo como mínimo dos grupos NCO y como mínimo una agrupación de alofanato N,N'-disustituida en poliisocianatos libres de grupos alofanato y/o soluciones de poliisocianatos con grupos uretano en poliisocianatos libres de grupos uretano y/o soluciones de poliisocianatos conteniendo anillos de ácido isocianúricos en poliisocianatos libres de grupos isocianurato.

Los materiales espumados conteniendo grupos uretano, hasta ahora conocidos, obtenidos, por ejemplo, empleando los "poliisocianatos modificados" muestran sin embargo frecuentemente la desventaja de que durante la espumación se presentan perturbaciones en forma de burbujas debajo de los lados exteriores de la parte espumada que también se pueden propagar hacia el interior de la pieza espumada. Este fenómeno es extraordinariamente desventajoso, por ejemplo, en la fabricación de piezas moldeadas, bien sea para la industria del mueble o la industria del automóvil ya que, por ejemplo, sobre las telas de revestimiento finas esta formación de burbujas se destaca claramente. Mediante el empleo de copolímeros de polisiloxano-óxido alquilénico, tal y como son usuales como estabilizadores de la espuma, no se pueden eliminar las perturbaciones mencionadas ya que en este caso, también con cantidades reducidísimas de estabilizadores se presenta un encojimiento o colápsos irreversibles y conduce a materiales espumados que no se pueden utilizar.

Ya se ha intentado, mediante el empleo simultá-

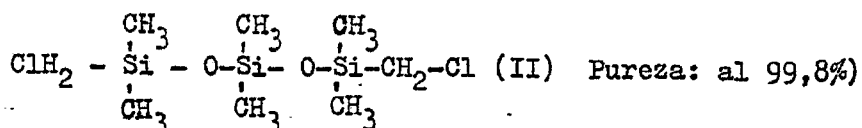
neo de compuestos especiales de silicio el estar las perturbaciones en los materiales espumados de poliuretano (veáanse publicaciones alemanas DOS 2.232.525 y 2.246.400). Estos ensayos, sin embargo, no han conducido a resultados satisfactorios en la práctica, en especial se ha demostrado que, también al emplear simultáneamente los compuestos de silicio descritos con más detalle en las publicaciones de arriba, frecuentemente no se pueden evitar totalmente un encogimiento del material espumado.

También con las enseñanzas de la publicación alemana DOS 2.337.140, según la cual se emplean compuestos de fórmula



donde T significa por ejemplo  $CH_3$ ,  $R'$  significa por ejemplo  $CH_2Cl$  y  $CH_3$  y a representa, por ejemplo, el número 2, se intenta evitar las perturbaciones arriba mencionadas.

Como se desprende de la descripción de esta publicación DOS significa el índice a un número entero sin fraccionar. La fórmula (I) da por lo tanto compuestos discretos, (por ejemplo, con punto de ebullición definido) y no mezclas de distribución estadísticas. Se ha demostrado sin embargo que estos compuestos (discretos) no desarrollan ningún efecto estabilizador suficiente. Así, por ejemplo, el compuesto (también comprendido bajo la fórmula I)



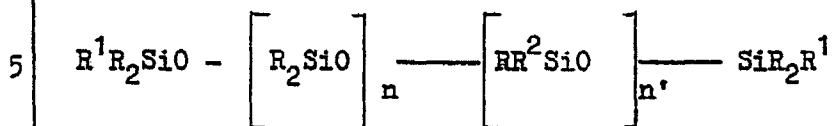
no escapar de estabilizar tales sistemas de material espumado (usuales en el mercado) que con respecto a una estabilización son poco exigentes. La publicación alemana DOS 2.533.074 intenta señalar que (contrario a las enseñanzas de la patente británica 795.335) solo mediante una selección de proporciones de bajo peso molecular de 4 hasta máximo 12 unidades de silóxi de polisiloxanos dimetílicos lineales se pueden obtener las propiedades deseadas en la práctica para los materiales espumados de poliuretano; ya cantidades muy reducidas de dimetilpolisiloxanos lineales de alto peso molecular empeoran considerablemente el cuadro de propiedades. Sorprendentemente se ha demostrado, sin embargo, que con el empleo de las mezclas a emplear según la presente invención de polisiloxanos organofuncionales no es necesaria ninguna limitación de esta clase en la zona de bajo y de alto peso molecular.

El empleo de compuestos de silicio discretos, así como de composiciones que exigen un gasto de desmoldeamiento adicional son naturalmente económicamente menos interesantes.

Se ha descubierto ahora un procedimiento para la obtención de materiales espumados conteniendo grupos uretano, que no encogen, donde se pueden evitar las desventajas mencionadas y donde se logra la obtención de materiales espumados impecables.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de materiales espumados conteniendo grupos uretano, no encogedores, endurecibles en frío, mediante reacción de compuestos que lleven como mínimo dos átomos de hidrógeno activos del peso molecular 400 hasta 100.000 con poliisocianatos en presencia de agua y/o agentes de propulsión orgánicos compuestos de silicio y, en caso dado, en

presencia de catalizadores y ulteriores agentes auxiliares, caracterizado porque como compuestos de silicio se emplean las mezclas de los compuestos de fórmula general

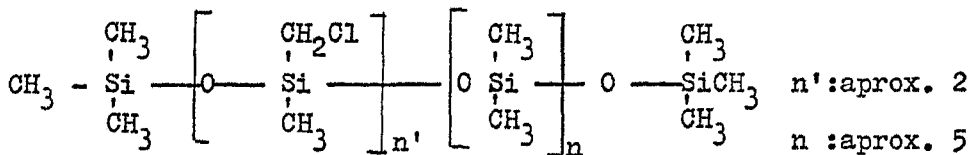
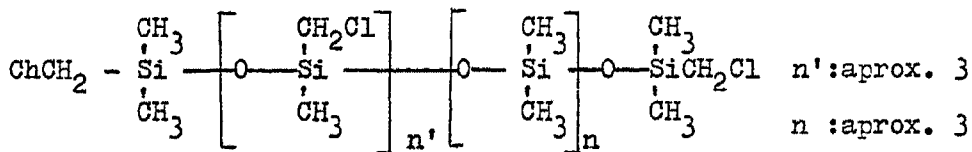
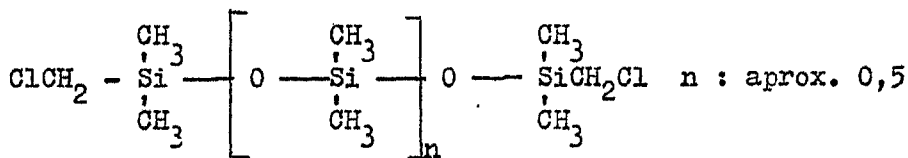
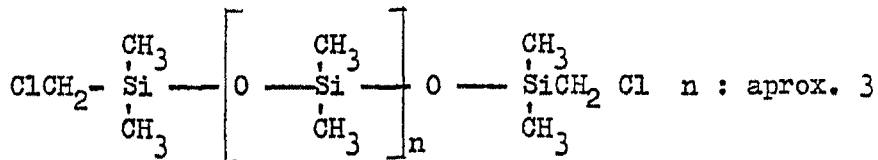
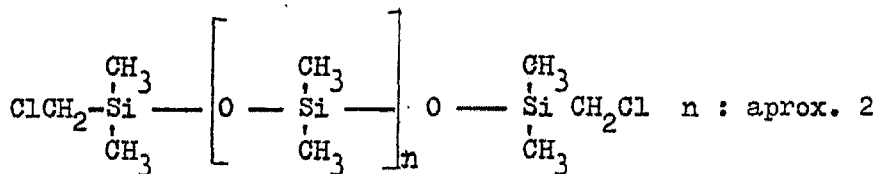
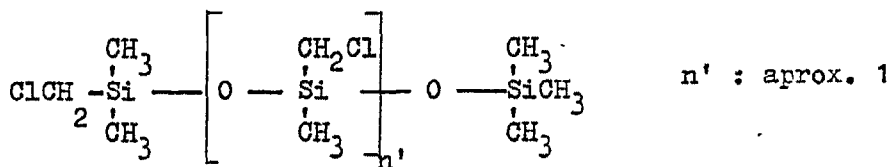
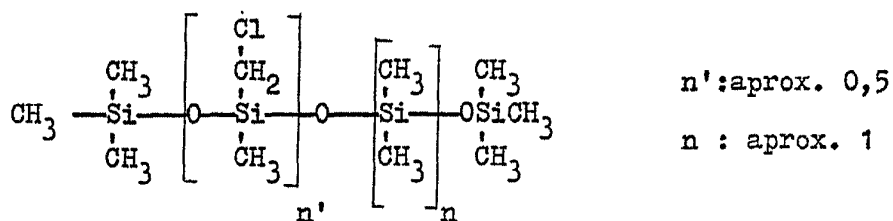
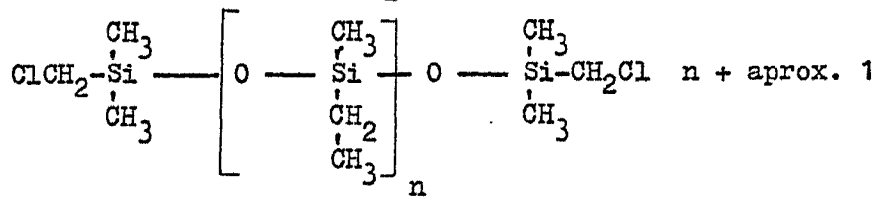
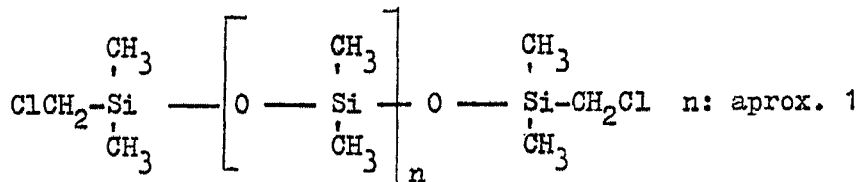


donde R significa un resto alquilo o alquenoilo con hasta 3 átomos de carbono, preferentemente un resto metilo, R<sup>2</sup> significa un resto clorometilo, R<sup>1</sup> significa un resto R<sup>2</sup> o bien R, n' representa un número entero o fraccionado desde 0 hasta 9, n representa un número entero o fraccionado desde 0 hasta 9 y n + n' = 10 y R<sup>1</sup> es igual a R<sup>2</sup> cuando n' = 0, en cantidades de un 0,01 hasta 2,0% en peso, preferentemente un 0,1-1,0% en peso, referido a los compuestos que llevan átomos de hidrógeno activos del peso molecular 400 - 100.000.

Como los índices n y n' describen la composición media de las mezclas del compuesto de silicio se pueden presentar en una composición n + n' = 10 compuestos definidos con índices discretos más altos. Esto está explicado con más detalle a base de un cromatograma de gas en los ejemplos, donde se detalla la obtención de estos compuestos.

Las mezclas de los compuestos a emplear según la presente invención se pueden obtener por hidrólisis clásica de clorosilanos seguido de una equilibración en sí conocida, fácilmente y con frecuencia en un rendimiento de casi un 100%.

Ejemplos típicos de tales mezclas de compuestos se muestran en la siguiente selección



Las mezclas de compuestos que tienen buena compatibilidad con los sistemas de poliuretano espumables se pueden almacenar ilimitadamente en polioles por lo que no se presentan problemas en el almacenamiento. Evidentemente favorecen la formación de gérmenes en el proceso de espumación y le dan al sistema de material espumable una fluidez excelente, que en el caso de la fabricación de materiales espumados por moldeo con largos recorridos de fluido o bien secciones que varían grandemente representan la condición previa para una fabricación óptima.

Según la presente invención no solo se obtienen materiales espumados que presentan características físicas excelentes, sino también se obtienen productos que en una forma de observación puramente subjetiva dejan una buena impresión.

Así, por ejemplo, el tacto y la elasticidad resultan destacadamente "simpáticos" sobre la persona examinadora.

Una ventaja de la invención consiste también en que las mezclas de compuestos a emplear según la presente invención se pueden ajustar excelentemente a los correspondientes sistemas de material espumado. Si bien es conocido que el número total de las unidades silóxi es responsable del efecto estabilizador (publicación alemana DAS 2.402.691), mediante la presente invención se ha descubierto que mediante una variación de las unidades de organosiloxi dentro de un número límite determinado de unidades de silóxi es posible un ajuste fino adicional en el efecto estabilizador. De esta manera se logra (según la proporción de los números de índice  $n$  y  $n'$  entre sí) regular la estabilización durante el proceso de espu-

mado de manera que se puedan hacer reaccionar sistemas de poliuretano espumables, necesitadores de estabilizador, por una parte, como también sistemas casi autoestabilizadores, por otra parte, a materiales espumados excelentes que no encogen.

5                    Como componentes de partida a emplear según la presente invención entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, W. Siegen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a  
10 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (Publicación alemana DAS 1.202.785, patente US 3.401.190), 2,4- y  
15 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilen-diisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4', 4"-triisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianato, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación y se describen,  
20 por ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848.671, m- y p-isocianatofenilsulfonil-isocianatos, según la patente US 3.454.606, arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601 (Patente US 3.277.138), poliisocianatos conteniendo grupos  
30 carbodiimida, tal y como se describen en la patente alemana

1.092.007 (Patente US 3.152.162), los diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3.492.330, los poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describen en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la solicitud de patente holandesa publicada 7.102.524, los poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen por ejemplo, en la patente US 3.001.973, en las patentes alemanas 1.002.789, 1.222.067 y 1.027.394, así como en las publicaciones alemanas DAS 1.929.034 y 2.004.048, los poliisocianatos que llevan grupos uretano, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 752.261 o en la patente US 3.394.164, los poliisocianatos que llevan grupos úrea acilados, según la patente alemana 1.230.778, los poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana 1.101.394 (patentes US 3.124.605 y 3.201.372 así como en la patente británica 889.050), los poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente US 3.654.106, los poliisocianatos que llevan grupos éster, tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 965.474 y 1.072.956, en la patente US 3.567.763 y en la patente alemana 1.231.688, los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la patente alemana 1.072.385 y los poliisocianatos que contienen restos de ácido graso polímero según la patente US 3.455.883.

Asímismo es posible emplear los residuos de destilación que contienen grupos isocianato y que se obtienen en la fabricación industrial de isocianato, en caso dado disueltos en uno o varios de los poliisocianatos antes mencionados. Además es posible emplear mezclas arbitrarias de los po-

liisocianatos antes mencionados.

Con especial preferencia se emplean, por regla general, los poliisocianatos industrialmente de fácil obtención, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"), polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación ("MDI en bruto", y los poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianato, grupos úrea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados").

Componentes de partida en caso dado a emplear según la presente invención son, además los compuestos con como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, con un peso molecular por regla general de 400 - 10.000. Entre estos se entienden, además de los compuestos que contienen grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxílicos, especialmente los compuestos que contienen 2 a 8 grupos hidroxilo, especialmente aquellos del peso molecular 800 a 10.000, preferentemente 1.000 a 6.000 son por ejemplo, los poliésteres, poliéteres, politioésteres, poliacetales, policarbonatos, que muestran como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente, sin embargo, 2 a 4 grupos hidroxilo, tal y como se condensan en sí para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo, que entran en consideración son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos

carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica, y en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como ejemplos de ellos sean mencionados: ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimetílico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros o trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis-glicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicóxido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles.

Los poliésteres pueden mostrar también proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo,

$\epsilon$ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido  $\omega$ -hidroxicapróico.

También los poliéteres que llevan como mínimo dos, por regla general, dos a ocho, preferentemente dos a tres grupos hidroxilo, que entran en consideración, son aquellos de clase en sí conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahydrofurano, óxido estirénico, o epiclohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de  $\text{BF}_3$  o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente a compuestos de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) o -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, amoniaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención, también entran en consideración los poliéteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente tienen preferencia aquellos poliéteres que llevan principalmente (hasta un 90% en peso, referido a todos los grupos OH existentes en el poliéter) de grupos OH primarios. Asimismo, son adecuados los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilonitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), al igual que los polibutadienos que llevan grupos OH.

De entre los politioéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácido aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según

los co-componentes se trataaquí en los productos de politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, amidas de éster de politioéter.

5 Como poliacetales entran en consideración, por ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxidifenilmetilmetano, hexandiol y formaldehído. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

10 Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquellos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,2), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fósgeno.

15 Entre las poliesteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos polivalentes, saturados e insaturados, o bien de sus anhídridos y aminoalcoholes, diaminas, poliaminas, polivalentes, saturados e insaturados y de sus mezclas, principalmente los condensados lineales.

20 También se pueden emplear, según la presente invención, los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano o úrea, así como los polioles naturales, en caso dado modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos, féculas. Asimismo, se pueden utilizar los productos de adición de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehído o también con resinas de úrea-formaldehído.

30 Representantes de estos compuestos a emplear simul-

táneamente, según la presente invención, se describen, por ejemplo, en High Polymers, vol XVI "Poluyrethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo I, 1962, páginas 32-42 y páginas 44-54 y tomo II, 1964, páginas 5-6 y 198 a 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

Naturalmente se pueden emplear mezclas de los compuestos arriba mencionados como mínimo con dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular entre 400 a 10.000, por ejemplo, mezclas de poliéteres y poliésteres.

Como componentes de partida en caso dado, a emplear según la presente invención, entran también en consideración los compuestos como mínimo con dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, de un peso molecular 62 - 500. También en este caso se entienden entre estos, los compuestos que llevan grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o grupos tiol y/o grupos carboxilo, preferentemente los compuestos que llevan grupos hidroxilo y/o grupos amino, que sirven como agentes prolongadores de cadena o agentes de reticulación. Estos compuestos presentan por regla general 2 hasta 8 átomos de hidrógeno reactivos respecto al isocianato, preferentemente 2 ó 3 átomos de hidrógeno reactivos.

Como ejemplos de tales compuestos sean mencionados: etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), pentandiol-(1,5), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, 1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano, 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexan-

triol-(1,2,6), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol. Polietilenglicoles con un peso molecular hasta 400, dipropilenglicol, polipropilenglicoles con un peso molecular hasta 400, 5 dibutilenglicol, polibutilenglicoles con un peso molecular hasta 400, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, di-hidroxi-metil-hidroquinona, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 3-amino-propanol, etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1-mercapto-3-amino-10 propano, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido succínico, ácido adípico, hidrazina, N,N'-dimetilhidrazina, 4,4'-diaminodifenilmetano, toluidendiamina, metilen-bis-cloranilina, éster del ácido metilen-bis-antranílico, éster del ácido diaminoben-zóico y las clorofenilendiaminas isómeras.

También en este caso se pueden emplear mezclas 15 de distintos compuestos conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un peso molecular de 32 - 400.

Según la presente invención se pueden emplear 20 sin embargo también compuestos polihidroxílicos en los cuales están contenidos productos de poliadición o bien policondensados de alto peso molecular en forma finamente dispersa o disuelta. Tales compuestos polihidroxílicos modificados se obtienen 25 sí las reacciones de poliadición (por ejemplo, las reacciones entre poliisocianatos y compuestos amino funcionales) o bien las reacciones de policondensación (por ejemplo, entre formaldehído y fenoles y/o aminas) se desarrollan directamente in situ en los compuestos arriba mencionados que llevan grupos hidroxilo.

Tales procedimientos se describen, por ejemplo, 30 en las publicaciones alemanas DAS 1.168.075 y 1.260.142, así

como en las publicaciones alemanas DOS 2.324.134, 2.423.984, 2.512.385, 2.513.815, 2.550.796, 2.550.797, 2.550.833 y 2.550.862. Pero también es posible mezclar según la patente US 3.869.413 o bien la publicación alemana DOS 2.550.860 una dispersión polímera acuosa terminada con un compuesto polihidroxílico y a continuación retirar el agua de la mezcla.

Al emplear compuestos polihidroxílicos modificados de la clase arriba mencionada como componente de partida en el procedimiento de poliadición de poliisocianatos se forman en muchos casos materiales sintéticos de poliuretano con propiedades mecánicas considerablemente mejoradas.

Según la presente invención, como agente de propulsión se emplea agua y/o sustancias orgánicas fácilmente volátiles. Como agentes de propulsión orgánicos entran en consideración por ejemplo, acetona, acetato de etilo, alcanos halógeno-sustituidos tales como cloruro metilénico, cloroformo, cloruro etilidénico, cloruro vinilidénico, monofluorotriclorometano, clorodifluorometano, diclorodifluorometano, además butano, hexano, heptano o dietiléter. Un efecto propulsor se puede lograr también mediante adición de compuestos que se descompongan a temperaturas superiores a la temperatura ambiente bajo disociación de gases, por ejemplo, de nitrógeno, tales como compuestos azóicos tales como azoisobutironitrilo. Otros ejemplos de agente de propulsión, así como detalles sobre el empleo de los agentes de propulsión se describen en el *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, por ejemplo, en las páginas 108 y 109, 453 455 y 507 a 510.

Según la presente invención se emplean frecuentemente catalizadores. Como catalizadores a emplear simultánea-

mente entran en consideración aquellos de clase conocida, por ejemplo, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N-cocomorfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilbencilamina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetil- $\beta$ -feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol. Como catalizadores entran también en consideración las bases de Mannich, en sí conocidas, de aminas secundarias, tales como dimetilamina, y aldehído, preferentemente formaldehído, o cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, ciclohexanona y fenoles, tales como fenol, nonilfenol, bisfenol.

Aminas terciarias, que llevan átomos de hidrógeno activos con relación a los grupos isocianato, como catalizadores son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, así como sus productos de reacción con óxidos alquílicos, tales como óxido propilénico y/o óxido etilénico.

Como catalizadores entran en consideración, además, las silaaminas con enlaces de carbono-silicio, tal y como se describen, por ejemplo en la patente alemana 1.229.290, (correspondiente a la patente US 3.620.984) por ejemplo, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietilaminometil-tetrametil-disiloxano.

Como catalizadores entran también en consideración las bases nitrogenosas, tales como los hidróxidos tetraalquilamónicos, además, los hidróxidos alcalinos tales como hidróxido sódico, los alquifenolatos tales como fenolato sódico

o los alcoholatos alcalinos, tales como metilato sódico. Como catalizadores se pueden emplear también las hexahidrotiazinas.

Según la presente invención se pueden emplear también como catalizadores los compuestos orgánicos de metal, especialmente los compuestos orgánicos de estaño.

Como compuestos orgánicos de estaño entran preferentemente en consideración las sales de estaño-(II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño-(II), octoato de estaño-(II), etilhexoato de estaño-(II) y laurato de estaño-(II) y los compuestos de estaño-(IV) por ejemplo, óxido dibutilestánnico dicloruro-dibutilestánnico, diacetato dibutilestánnico, dialauratodibutilestánnico, maleato dibutilestánnico y diacetato dioxtilestánnico. Naturalmente, todos los catalizadores arriba mencionados se pueden emplear como mezclas.

Otros representantes de catalizadores a emplear según la presente invención, así como detalles sobre el modo de actuación de los catalizadores, se describen en *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, por ejemplo, en las páginas 96 a 102.

Los catalizadores se emplean, por regla general, una cantidad entre unos 0,001 y 10% en peso, referido a la cantidad de compuestos conteniendo como mínimo 2 átomos de hidrógeno reactivos con relación a los isocianatos, con un peso molecular de 400 a 10.000.

Según la presente invención se pueden emplear también al mismo tiempo aditivos tensioactivos, tales como emulsionantes y estabilizadores de la formación de espuma.

Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de sulfonatos de aceite de ricino o también de ácidos grasos o las sales de ácidos grasos con ami-

nas, tales como dietilamina ácido oléico o dietanolamina ácido esteárico. También se pueden emplear las sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos, tales como del ácido dodecyl-bencenosulfónico o ácido dinaftilmetanosidulfónico, o también de ácidos grasos tales como ácido ricinólico y de ácidos grasos polímeros como aditivos tensioactivos.

Según la presente invención se pueden emplear asimismo retardadores de la reacción, por ejemplo, sustancias de reacción ácida, tales como ácido clorhídrico o haluros de ácido orgánicos, además reguladores de las células de clase en sí conocidas, tales como parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos, así como pigmentos y colorantes y agentes inhibidores de la inflamación de clase en sí conocida, por ejemplo, tris-cloroetilfosfato, tricresilfosfato o fosfato o polifosfato amónicos, además estabilizadores contra las influencias del envejecimiento y agentes atmosféricos, plastificantes y sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, materiales de carga tales como sulfato de bario, tierra de infusorios, hollín, o creta.

Otros ejemplos de los aditivos tensioactivos y estabilizadores de espuma a emplear simultáneamente según la presente invención, así como de reguladores de las células, retardadores de la reacción, estabilizadores, sustancias inhibidoras de la inflamación, plastificantes, colorantes y materiales de carga, así como sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, así como detalles sobre el empleo y modo de trabajo de estos aditivos, se describen en *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, *Varl-Hanser-Verlag*, Munich 1966, por ejemplo, en las páginas 103 a 113.

Los componentes de reacción se hacen reaccionar

según la presente invención, según el procedimiento de una sola etapa en sí conocida, el procedimiento de prepolimerización o el procedimiento de semiprepolimerización, empleándose para ello instalaciones de máquinas, por ejemplo, tal y como se describen en la patente US 2.764.565. Detalles sobre instalaciones para la elaboración, que también entran en consideración según la presente invención, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, por ejemplo en las páginas 121 a 205.

En la fabricación del material espumado se realiza, según la presente invención, el espumado frecuentemente en moldes. Para ello se introduce la mezcla de reacción en un molde. Como material del molde entra en consideración el metal, por ejemplo, aluminio, o el material sintético, por ejemplo, resina de epóxido. En el molde se espuma la mezcla de reacción espumable y forma el cuerpo moldeado. La espumación en molde se puede realizar aquí de manera que la pieza moldeada presente en su superficie estructura celular pero también se puede realizar de manera que la pieza moldeada presente una piel compacta y un núcleo celular. Según la presente invención se puede proceder aquí introduciendo en el molde tanta mezcla de reacción espumable de manera que el material espumado formado llene justamente el molde. Pero también se puede trabajar introduciendo más mezcla de reacción espumable en el molde a la que es necesario para rellenar el interior del molde con material espumado. En este último caso se trabaja bajo "overcharging"; esta forma de procedimiento se conoce, por ejemplo, por las patentes americanas 1.178.490 y 3.182.104.

En la espumación en molde se emplean frecuentemente los "agentes desmoldeadores exteriores" en sí conocidos,

tales como aceites de silicona. Pero también se pueden utilizar los así llamados "agentes de desmoldeo interiores" en caso dado en mezcla con agentes desmoldeadores exteriores, tal y como se conocen, por ejemplo, por las publicaciones alemanas DOS 2.121.670 y 2.307.589.

Según la presente invención se pueden fabricar también materiales espumados endurecedores en frío (véase patente británica 1.162.517, publicación alemana DOS 2.153.086).

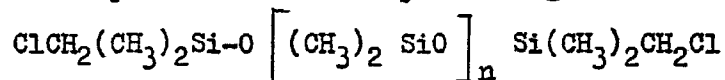
Los productos obtenibles según la invención se emplean, por ejemplo, como materiales para tapicería.

#### EJEMPLOS.

Obtención de las mezclas de compuestos de silicio a emplear según la presente invención.

Mediante cohidrólisis clásica, en sí conocida, se prepara un hidrolizado en bruto de la composición deseada.

El producto en bruto secado se equilibra, como asimismo es conocido, con un catalizador ácido. Para la explicación más detallada se describe a continuación la obtención de un producto de la composición global



donde n significa aproximadamente 2:

10 moles (1430 g) de clorometildimetilclorosilano se mezclan con 10 moles (1290 g) de dimetildiclorosilano y, repartido en el transcurso de dos horas, se vierte en 5 litros de agua. Después de haber agitado durante 30 minutos se separan esmeradamente las dos fases y el hidrolizado en bruto se seca sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; a continuación se equilibra a  $150^\circ\text{C}$  durante 5 horas con un 3% de tierra de blanqueo secada. El producto equilibrado, librado del catalizador por filtración, es transparente y

casi incoloro.

Rendimiento: 1816 g (96% de la teoría)

$n_D^{20}$  : 1,4254

Valor Cl (según preparado) : 18,73%

5 Valor Cl (hallado) : 18,4%

El producto obtenido con el índice global  $n$  aproximadamente 2 se descompuso por cromatografía de gas en sus componentes discretos  $ClCH_2(CH_3)_2SiO [Si-O(CH_3)_2]_x Si(CH_3)_2CH_2Cl$  donde  $x$  significa un número entero no fraccionado:

10	Octametilciclotetrasiloxano	1,07%
	$x = 0$	25,42%
	$x = 1$	19,99%
	$x = 2$	15,32%
	$x = 3$	11,21%
15	$x = 4$	7,94%
	$x = 5$	5,57%
	$x = 6$	3,85%
	$x = 7$	2,80%
	$x = 8$	1,94%
20	$x = 9$	1,16%

Los demás productos de alto peso molecular ya no se pudieron identificar con seguridad.

Como ya se ha mencionado se pueden presentar con una composición global que está determinada por aproximadamente 2 compuestos totalmente definidos, caracterizados por su punto de ebullición, con un índice  $x$ , cuyo valor numérico es superior o inferior a  $n$ .

25 a) Los ejemplos 1 - 3 realizados a continuación se efectuaron bajo condiciones de procedimiento y de ensayo totalmente idénticas:

30

	Temperatura de los componentes :	+ 25°C
	Velocidad del agitador:	1700 r.p.m.
	Tiempo de mezclado:	8 segundos
	Exactitud de la dosificación	
5	isocianato, poliol:	± 0,1 g
	Agua, catalizadores:	± 0,002 g
	Compuesto de silicio	
	número de los cuarpos de ensayo por	
	cualidad:	10

10 b) Los datos de reacción de propulsión mencionados en la tabla (altura final, tiempo de iniciación relativo, velocidad de espumación máxima, tiempo de subida) se determinaron por diagramas de recorrido-tiempo, que se obtuvieron con un registrador de recorrido usual. Aquí se pudo registrar también

15 el comportamiento de la espumación (sedimentación, encogimiento).

c) Las resistencias de flujo se determinaron según el método Dow-aire-flow en mm/columna de agua y son una medida de la abertura de las células.

20 Los demás valores mecánicos se determinaron según las siguientes normas DIN:

	Peso específico en bruto:	DIN 53.420
	Resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura:	DIN 53.571
25	Dureza al recalcamiento:	DIN 53.577

#### EJEMPLO 1.-

A) 50 partes en peso de un polipropilenglicol iniciado con trimetilolpropano, que se modificó con óxido etilénico de manera que en posición final resultasen un 90% de grupos hidroxilo primarios con un índice OH de 28 y 50 partes en peso de un

30

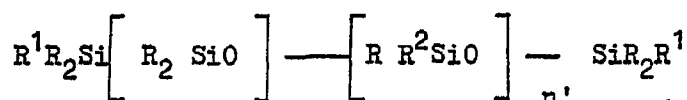
polipropilentriol iniciado con trimetilolpropano, que se modificó con óxido etilénico de manera que en posición final resultasen un 85% de grupos hidroxilo primarios, que adicionalmente se injertó con acrilonitrilo y estireno (en proporción 60:40% en peso) y presentaba un índice OH de 28,

2,7 partes en peso de agua

0,15 partes en peso de diazabicyclo-2,2,2-octano (como catalizador)

0,08 partes en peso de 2,2'-dimetilaminodietiléter (como catalizador).

B) 0,05 partes en peso de compuesto de silicio de fórmula



donde  $R^1$  y  $R^2$  significan clorometilo, R significa metilo,  $n'$  está por 0 y n está por 1, 2 ó 3, se mezclaron con

C) 34,0 partes en peso de una mezcla de un 80% en peso de toluendiisocianato (2,4- y 2,6-isómeros en proporción en peso 80:20%) y 20% en peso de un polifenil-polimetilen-poliisocianato obtenido por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación y hecho reaccionar en un paquete.

D) Se obtienen materiales espumados con las siguientes características de reacción y propiedades mecánicas:

		n = 1	n = 2	n = 3	
25	Altura final	mm	155	172	175
	Tiempo de iniciación relativo	seg	14,1	14,2	14,2
	Velocidad de espumación máxima	mm/seg	5,0	5,3	5,2
	Tiempo de subida	seg	102	108	138
	Resistencia del flujo	mmWs	30	120	cerrado
	Comportamiento de la espuma (sedimentación/encojimiento)	%	5	6	8
30					

Peso específico en bruto	kg/m <sup>3</sup>	41,2	41,6	(40,6)
Resistencia a la tracción	KPa	100	150	(100)
Alargamiento a la rotura	%	120	150	(130)
Resistencia al recalca- miento	KPa	3,55	3,4	(3,3)

5 Como siempre se emplearon concentraciones iguales de los compuestos de silicio, independientemente de n, se han colocado las características mecánicas de los materiales espumados con n = 3, debido a que las células están cerradas, entre paréntesis. La concentración de 0,05 partes en peso del compuesto de silicio empleado con n = 3 ya era demasiado alto.

10 EJEMPLO 2.-

A) 100 partes en peso de una mezcla de polioliol según el ejemplo 1 A

15 B) 1,0 partes en peso de un compuesto de silicio según la fórmula mencionada en el ejemplo 1 B) donde R<sup>1</sup> y R significan metilo, R<sup>2</sup> significa clorometilo, n está por 0 y n' está por 1, 2 ó 3, se mezclaron con

C) 34,0 partes en peso de una mezcla de isocianato según el ejemplo 1 C y se hizo reaccionar en un paquete.

20 D) Se obtienen materiales espumados con las siguientes características de reacción y propiedades mecánicas:

		n' = 1	n' = 2	n' = 3
Altura final	mm	182	193	189
Tiempo de iniciación relativo	seg	12,5	12,7	12,7
Velocidad de espumación máxima	mm/sec	6,2	6,3	6,3
25 Tiempo de subida	sec	110	140	130
Resistencia del flujo	mmWs	80	400	300
Comportamiento de la espuma (sedimentación/ encojimiento)	%	8	7	4
Peso específico en bruto	kg/m <sup>3</sup>	42	37	38
Resistencia a la tracción	KPa	110	105	108
Alargamiento a la rotura	%	135	120	140
Resistencia al recalca- miento	KPa	3,3	3,2	3,3

EJEMPLO 3.-

- A) 100 partes en peso de una mezcla de poliol según el ejemplo 1 A.
- B) 1,0 partes en peso de un compuesto de silicio de la fórmula mencionada en el ejemplo 1 B) donde R<sup>1</sup> y R significan metilo, R<sup>2</sup> significa clorometilo, n' está por 1 y n está por 0,02, se mezclaron con
- C) 34,0 partes en peso de una mezcla de isocianato según el ejemplo 1 C y se hizo reaccionar en un paquete.
- D) Se obtienen materiales espumados con las siguientes características de reacción y propiedades mecánicas:

Altura final	mm	175
Tiempo de iniciación relativo	sec	17,2
Velocidad de espumación máxima	mm/sec	5,2
Tiempo de subida	sec	80
Resistencia del flujo	mmWs	20
Comportamiento de la espuma (sedimentación/encojimiento)	%	5
Peso específico en bruto	kg/m <sup>3</sup>	32
Resistencia a la tracción	KPa	95
Alargamiento a la rotura	%	200
Resistencia al recalcamiento	KPa	1,3

Los ejemplos 1 hasta 3 muestran que

- a) mediante la selección del compuesto del silicio arriba mencionado con n diferente ó
- b) con n' diferente ó
- c) con combinaciones diferentes de n ó n'

es excelentemente posible ajustar en forma dirigida la estabilización de los materiales espumados, la abertura de las celdas, las alturas finales y el comportamiento a la espumación y escalonadamente según deseos en un amplio margen. Aquí se puede variar la concentración, según el tipo del compuesto de silicio, desde cantidades extremadamente reducidas hasta grandes.

Las actividades de reticulación no tangencian durante la preparación de la espuma, mientras las actividades de propulsión solo se influncian algo en la última fase (tiempo de subida).

5 Con la receta descrita bajo el ejemplo 1 así como con las siliconas descritas en el ejemplo 2 y 3 se pueden preparar materiales espumados en molde que no presentan perturbaciones en las zonas marginales ni formación de burbujas debajo de la superficie.

10 Los ejemplos mencionados a continuación se realizaron bajo las condiciones usuales para la preparación de espumas.

EJEMPLO 4.-

- 15 A) 100 partes en peso de un polipropilentriol iniciado con trimetilolpropano, que se modificó con óxido etilénico de manera que en posición final resultasen un 80% de grupos hidroxilo primarios con un índice OH de 28,
- 3,2 partes en peso de agua,
- 0,3 partes en peso de diazabicyclo-2,2,2-octano
- 20 2,0 partes en peso de dietanolamina
- 3,0 partes en peso de glicerina
- 2,0 partes de tricloroetilfosfato
- B) 0,9 partes en peso de un compuesto de silicio según la fórmula mencionada en el ejemplo 1 b), donde  $R^1$  y  $R^2$  significan
- 25 clorometilo, R significa metilo, n' está por 3 y n está por 3, se mezclaron con
- C) 56,3 partes en peso de un tolulendiisocianato modificado conalofanato (2,4- y 2,6-isómero en proporción en peso 80: 20% en peso) con un contenido en NCO de un 40,1 - 40,9%.
- 30 D) Se obtienen materiales espumados con las siguientes carac-

terísticas de reacción y propiedades mecánicas:

	Tiempo de subida	sec	59
	Resistencia del flujo	mmWs	105
	Peso específico en bruto	Kg/m <sup>3</sup>	34
5	Resistencia a la tracción	KPa	80
	Alargamiento a la rotura	%	105
	Resistencia al recalca- miento	KPa	1,3

EJEMPLO 5.-

- 10 A) 100 partes en peso de una dispersión de poliéter, obtenida de un poliéter de óxido propilénico, óxido etilénico y trimetilolpropano, (índice hidroxilo 35, aproximadamente un 70% de grupos hidroxilo primarios), toluilendiisocianato, 2,4- y 2,6-isómeros en proporción en peso 80:20) e hidrato de hidrazina,
- 15 3,0 partes en peso de agua,  
0,2 partes en peso de diazabicyclo-2,2,2-octano  
2,0 partes en peso de dietanolamina  
0,15 partes en peso de etilhexoato de estaño-(II) } como retic-  
lador
- 20 2,0 partes en peso de tricloroetilfosfato
- B) 0,6 partes en peso de un compuesto de silicio según la fórmula mencionada en el ejemplo 1 B) donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan clorometilo, R significa metilo, n' está por 0 y n está por 2, se mezclaron con
- 25 C) 38,5 partes en peso de toluilendiisocianato (2,4- y 2,6-isómero en proporción en peso 80:20),
- D) Se obtienen materiales espumados con las siguientes características de reacción y propiedades mecánicas:

	Tiempo de subida	sec	72
	Resistencia del flujo	mmWs	135
30	Peso específico en bruto	kg/m <sup>3</sup>	33

Resistencia a la tracción	KPa	130
Alargamiento a la rotura	%	120
Resistencia al recalcamiento	KPa	3,9

5                    Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de materiales espumados inencogibles, conteniendo grupos uretano, por reacción de compuestos conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno activo, del peso molecular 400 hasta 100.000 con poliisocianatos, en presencia de agua y/o agentes de propulsión orgánicos, compuestos de silicio y en caso dado en presencia de catalizadores y ulteriores agentes auxiliares, caracterizado porque como compuestos de silicio se emplean mezclas de compuestos de fórmula general



donde R significa un resto alquilo o bien alqueniilo con hasta 3 átomos de carbono, R<sup>2</sup> significa un resto clorometilo, R<sup>1</sup> significa un resto R<sup>2</sup> o bien R, n' es un número entero o fraccionado de 0 hasta 9, n es un número entero o fraccionado de 0 hasta 9 y n + n' significan 10, y R<sup>1</sup> se vuelve igual a R<sup>2</sup> cuando n' es 0, en cantidades de un 0,01 hasta 2,0% en peso, referido a los compuestos que llevan átomos de hidrógeno activo del peso molecular 400 - 100.000.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos de silicio se emplean en cantidades de un 0,1 y 1,0% en peso, referido a los compuestos que llevan átomos de hidrógeno activo, preferentemente poliéter.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en la fórmula general R significa un

resto metilo.

5 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 -  
3, caracterizado porque como compuestos que llevan átomos de  
hidrógeno activo del peso molecular 400 - 100.000 se emplean  
poliésteres que contienen como mínimo dos grupos hidroxilo.

5.- Procedimiento para la obtención de materiales  
espumados inencogibles, tal y como queda sustancialmente des-  
crito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de treinta y una hojas es-  
critas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 SET. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GÓMEZ ASEDO Y POMBO  
E. P. Firmador J. Sáenz Díaz

